

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

Smjer: Ekoinženjerstvo

Anja Pintar

RAZGRADNJA 17 β - ESTRADIOLA U VODI UV-C/H₂O₂ PROCESOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Doc. dr. sc. Hrvoje Kušić
2. Izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
3. Dr.sc. Martina Periša

Zagreb, rujan 2015.

Završni rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvaljujem svom mentoru doc. dr. sc. Hrvoju Kušiću, što mi je omogućio izradu završnog rada na ovom zavodu te što mi je svojim stručnim znanjem i brojnim savjetima pomogao u realizaciji ovog rada, te pisanju rada i obradi rezultata.

Posebno se zahvaljujem Marinu Kovačiću mag. ing. cheming. na nesebičnom trudu i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela.

Najveća zahvala ide mojim roditeljima, bratu, dečku i prijateljima za svu pomoć i podršku pruženu tijekom školovanja.

SAŽETAK

Lijekovi izazivaju zabrinutost zbog svoje sveprisutnosti u vodi i učinaka na zdravlje. Budući da primarne i sekundarne tehnologije obrade otpadnih voda nisu dizajnirane za uklanjanje nekih od prioriternih onečišćivala i njihovih metabolita, farmaceutici su otkriveni u različitim ekološkim sredinama diljem svijeta; u otpadnim vodama postrojenja za obradu otpadnih voda, te u površinskim, podzemnim i pitkim vodama. Aktualna Direktiva 2013/39/EU uključila je farmaceutski spoj 17 β -estradiol (E2) na tzv. „watch“ listu. 17 β -estradiol je ženski spolni hormon i steroid koji se nalazi u lijekovima te u vrlo malim koncentracijama može imati štetne učinke na različite organizme. Kako konvencionalni sustavi za pročišćavanje nisu u potpunosti učinkoviti pri uklanjanju E2 te kako bi se riješio taj problem potrebno je razviti nove tehnologije koje mogu u potpunosti ukloniti ili uništiti njegovu biološku aktivnost. Cilj ovog istraživanja bio je procijeniti mogućnosti naprednih oksidacijskih procesa, posebno fotooksidativnih procesa UV-C/H₂O₂ i za tretiranje modelne otpadne vode koja sadrži E2 otopljen u vodenoj otopini acetonitrila. Ispitan je utjecaj pH i koncentracije H₂O₂ na brzinu razgradnje E2, korištenjem punog faktorskog plana i metode odzivnih površina (RSM). Kinetika razgradnje E2 opisana je modelom prvoga reda te razvijenim RSM modelom u kojemu su pH i koncentracija H₂O₂ utvrđeni značajnima za učinkovitost razgradnje E2. Dobivene vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) kretale su se od $8,066 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ do $40,74 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Optimalni uvjeti pri kojima se postiže najveća brzina razgradnje je pri pH = 7 uz [H₂O₂] = 50 mM.

Ključne riječi: farmaceutici, 17 β -estradiol, fotooksidacijski procesi

SUMMARY

The pharmaceuticals are of particular concern due to their ubiquity in the aquatic environment and their health effects. Since primary and secondary wastewater treatment (WWT) technologies are not specifically designed to remove some of contaminants of emerging concern (CECs) and their metabolites, pharmaceuticals are detected in different environmental matrices worldwide; in WWT plant effluents, surface, ground and drinking waters. Current Directive 2013/39 / EC included the pharmaceutical 17 β -estradiol (E2) in the "watch" list. 17 β -Estradiol is a female sex hormone and steroid drug which can have adverse effects on various organisms at very low concentrations. Because WWT systems are not fully effective in removing E2, in order to solve this problem it is necessary to develop new technologies that can completely remove or destroy its biological activity. The aim of this study was to evaluate the possibilities of advanced oxidation processes, especially photooxidative process UV-C/H₂O₂ model for treating model wastewater containing E2 dissolved in aqueous acetonitrile. The influence of key operating parameters of applied photooxidative processes (pH and concentration of oxidant) were investigated using the combination of full factorial experimental design. The influence of pH and concentration of H₂O₂ on the kinetics of E2 degradation were experimentally evaluated. Degradation of E2 obeys first-order kinetics, which was accurately modeled by the developed RSM model which takes into account the pH and concentration of H₂O₂. Observed reaction rates were in the range from $8.066 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ to $40.74 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The optimal conditions yielding the highest degradation rate were at pH 7 and [H₂O₂] = 50 mM.

Keywords: pharmaceuticals, 17 β -estradiol, photooxidation process

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA	3
2.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA U VODENOME OKOLIŠU	4
2.3. ZAŠTITA VODA.....	4
2.4. OTPADNE VODE.....	5
2.4.1. Tehnološke (industrijske) otpadne vode.....	5
2.4.2. Sanitarne (fekalne) otpadne vode.....	6
2.4.3. Oborinske (atmosferske) otpadne vode	6
2.4.4. Procjedne (podzemne) otpadne vode	6
2.5. FARMACEUTICI U OKOLIŠU.....	7
2.5.1. Svojstva i primjena 17 β -estradiola	8
2.6. METODE OBRADJE OTPADNE VODE	10
2.7. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	11
2.7.1. UV zračenje.....	13
2.7.2. UV/H ₂ O ₂ proces	14
2.8. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA	16
2.8.1. Faktorski plan.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. Kemikalije	17
3.2. Instrumenti.....	17
3.3. ANALITIČKE METODE.....	18
3.3.1. HPLC analiza.....	18
3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	19
3.5. DIZAJN EKSPERIMENTA.....	20
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	22
4.1. Fotooksidativna obrada modelne otpadne vode 17 β -estradiola	22
5. ZAKLJUČAK.....	28
LITERATURA	29

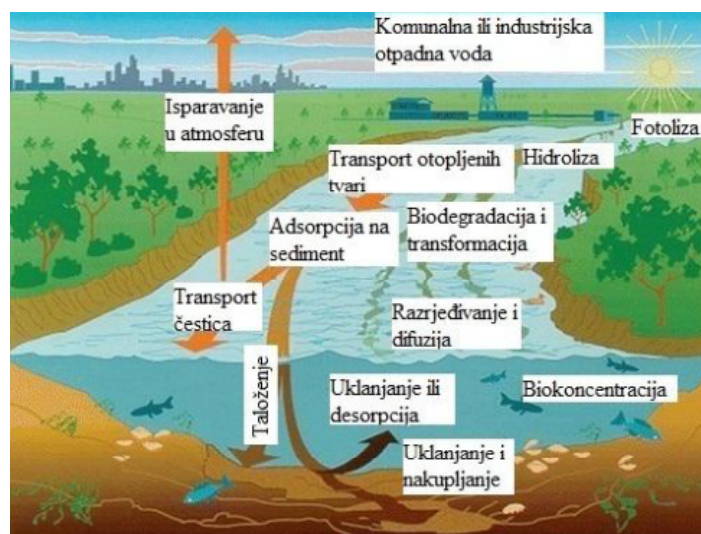
1. UVOD

Prioritet zaštite okoliša jest očuvanje čiste vode kao prirodnog resursa što zahtijeva smanjenje: utroška svježje vode, nastajanja i utjecaja otpada na opterećenje otpadnih voda primjenom odgovarajućih metoda obrade. Sve veća briga se posvećuje organskim onečišćivačima zbog njihovog utjecaja na ljudsko zdravlje i okoliš u cjelini. Upotreba vode u kućanstvima, a posebice u industriji, stvara velike količine otpadnih voda, čije direktno ispuštanje u prirodne vodotoke uzrokuje značajno onečišćenje okoliša. Zbog toga je pročišćavanje otpadnih voda i njihova ponovna upotreba u svrhu očuvanja prirodnih resursa, jedan od ciljeva održivog razvoja i zaštite okoliša. Najveća onečišćenja vezana su za kemijsku industriju koja proizvede 70% od ukupne količine opasnog otpada, od čega se oko 150 000 tona odnosi na organski toksični otpad¹. Otpadne vode kemijske industrije imaju veliki utjecaj na onečišćenje okoliša, odnosno putem njih se u vode ispuštaju mnogi organski sintetski spojevi koji su opasni po zdravlje ljudi, ali i negativno djeluju na cjelokupni vodeni svijet. Danas postoji sve veća potreba za razvojem visokoučinkovitih i cijenom prihvatljivih tehnologija za uklanjanje organskih onečišćivala iz vode¹. Lijekovi, njihovi metaboliti i razgradni produkti sve se češće detektiraju u okolišu. Potrošnja lijekova za ljudsku i veterinarsku primjenu u uzlaznoj je putanji, kao i njihovo otpuštanje u okoliš. Ostaci lijekova su u malim koncentracijama detektirani u otpadnim vodama, površinskim vodama, podzemnim vodama, morima i u tlu u velikom broju zemalja. Prisutnost lijekova u okolišu sve je češće predmet znanstvenog interesa i istraživanja, što rezultira većim brojem izvješća o detekciji lijekova u raznim uzorcima iz okoliša².

Među najrasprostranjenijim lijekovima u okolišu su diklofenak, klofibrična kiselina, acetaminofen, ibuprofen, acetilsalicilna kiselina, karbamazepin, atorvastatin, gemfibrozil, fluoksetin i 17 β -etinilestradiol³.

U novijim istraživanjima proučavaju se ostaci lijekova u okolišu, njihova toksičnost i biološko djelovanje na osnovne biološke funkcije, kao što je reprodukcija. Utjecaj lijekova iz okoliša naročito su podložni vodeni organizmi, koji su tijekom cijelog života putem otpadnih voda izloženi njihovom djelovanju. Jedan od većih problema je i razvoj rezistencije bakterija u okolišu na antibiotike kojima su sve više izloženi. Mnogi lijekovi u ljudskom tijelu prolaze proces biotransformacije, što rezultira oslobađanjem znatnih količina različitih metabolita. Ti metaboliti mogu se dalje transformirati u postupku pročišćavanja otpadnih voda⁴. Produkt razgradnje lijekova mogu imati sličnu ili čak veću toksičnost od izvorne tvari. Nakon

primjene lijekovi dospijevaju u okoliš izlučivanjem, bilo u nepromijenjenom obliku ili u obliku metabolita. Također znatna količina lijekova u okolišu potječe od nepravilnog zbrinjavanja neupotrijebljenih lijekova. U najvećoj mjeri lijekovi nakon primjene i izlučivanja, kao i neupotrijebljeni lijekovi dospiju u okoliš putem komunalnih otpadnih voda (Slika 1.). Otpadne vode iz bolnica i tvornica lijekova sadržavaju značajne količine lijekova. Zbog nepotpunog izdvajanja sustavom pročišćavanja otpadnih voda ostatci mnogih toksičnih organskih tvari, uključujući lijekove i njihove produkte razgradnje kontaminiraju rijeke, jezera, a rjeđe podzemne vode i vodu za piće, a tako i sediment⁵.



Slika 1. Tok farmaceutika u prirodi⁶

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA

Ljudi su oduvijek ispuštali razne štetne tvari u vodene tokove, pouzdajući se u prirodno pročišćavanje razrjeđenjem i/ili djelovanjem prisutnih mikroorganizama/bakterija. Porast stanovništva uzrokovao je povećanje ispuštenog obujma komunalnih i industrijskih otpadnih voda, a time i onečišćenje koje danas predstavlja jedan od najvećih negativnih utjecaja čovječanstva na okoliš. Onečišćenje vodenog okoliša posljedica je porasta stanovništva i tehnološkog razvoja, a na ljude utječe remećenjem prirodnog hranidbenog lanca te narušavanjem vodenih ekosustava.

Razlikujemo sljedeće vrste onečišćenja voda, od kojih svaka ima različit utjecaj na okoliš i ljude:

- hranjivim (spojevi dušika i fosfora) i organskim tvarima koje uzrokuju pojačani rast aerobnih algi te iscrpljuju kisik iz vode,
- mineralnim solima (kloridi, sulfati) i mineralnim otrovima za vodeni svijet, poput riba i školjaka, preko kojih mogu utjecati i na ostatak hranidbenog lanca,
- organskim (mikro)onečišćivačima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane. Neka onečišćivala mogu utjecati na razmnožavanje morskog svijeta i stoga poremetiti strukturu žive zajednice u vodenom okolišu,
- mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti vodenih i kopnenih bića (preko pojilišta),
- radioaktivnim tvarima,
- suspendiranim česticama u vodi, koje mogu smanjiti prodiranje sunčeva svjetla u vodu i time poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koji fotosintetiziraju,
- fizikalno–kemijskim promjenama, poput toplinskog onečišćenja (npr. ispuštanje vruće vode), promjene kiselosti ili boje vode.

Za okoliš je potencijalno opasan velik broj različitih sintetičkih kemijskih spojeva namijenjenih industriji, poljoprivredi i potrošnji, kao i spojeva koji su nusproizvodi

industrijske proizvodnje ili spaljivanja. Naziv *nova onečišćivala* ne označava nužno novo uvedene spojeve, produkte razgradnje (uključujući metabolite) ili nusproizvode, nego i one čiji negativan utjecaj na ekosustave dosad nije bio poznat, što uključuje i prirodno nastale spojeve. Stoga se nova onečišćivala mogu definirati kao ona koja trenutačno nisu uključena u redoviti nadzor, a mogući su kandidati za buduće ozakonjenje, ovisno o rezultatima istraživanja njihove (eko)toksičnosti, mogućemu utjecaju na zdravlje, javnome mnijenju i rezultatima nadzora njihova pojavljivanja u različitim dijelovima okoliša⁷.

2.2. IZVORI ONEČIŠĆENJA U VODENOME OKOLIŠU

Izvori onečišćenja se prema načinu dospijevanja u okoliš dijele na prirodne i antropogene.

Onečišćenje u vodenome okolišu najčešće potječe od točkastih ili difuznih izvora:

- *Točkasto (koncentrirano) onečišćenje* ispušta se u vodu na određenome mjestu, a mogući su izvori istjecanje ispusta iz uređaja za obradu gradskih i industrijskih otpadnih voda, elektrana, odlagališta otpada, ribogojilišta te istjecanje nafte iz cjevovoda,
- *Difuzno (raspršeno) onečišćenje* javlja se tamo gdje se štetna tvar rabi u velikim količinama i raspršena je na većem području. Primjeri difuznog onečišćenja su prodor onečišćivala sa urbanih površina te cesta, gnojiva i pesticida za poljodjelstvo i šumarstvo u površinske i podzemne vode, te taloženje industrijskih onečišćivala iz zraka⁸.

2.3. ZAŠTITA VODA

Voda nije komercijalni proizvod već nasljeđe koje treba čuvati, štititi i mudro i racionalno koristiti. S obzirom na to da posjeduje jedinstvena svojstva, voda je jedna od ključnih tvari u prirodi i najzastupljenija je tvar u građi svih bića. Ona je i također transportni medij kojim se uklanjaju otpadni metaboliti iz tijela, a služi i kao rashladni medij u procesima transpiracije, perspiracije i respiracije. Zbog izvanredne sposobnosti otapanja drugih tvari i sudjelovanja u transportu čvrstih čestica, voda je vrlo često podložna onečišćenju. U globalnim se mjerilima čovječanstvo danas suočava s fenomenom prividnog nestajanja vode (nemogućnost korištenja) zbog velikog onečišćenja⁹

Zaštita voda provodi se radi očuvanja života i zdravlja ljudi i zaštite okoliša, te omogućavanja neškodljivog i nesmetanog korištenja voda za različite namjene. Ostvaruje se nadzorom nad stanjem kakvoće voda i izvora onečišćenja te sprečavanjem, ograničavanjem, zabranjivanjem radnji i ponašanja koja mogu utjecati na onečišćenje voda i stanje okoliša u cjelini te drugim djelovanjima usmjerenim očuvanju i poboljšavanju kakvoće i namjenske uporabljivosti voda.

2.4. OTPADNE VODE

Otpadne vode su sve vode čije su prvotne fizikalne, kemijske, biološke ili bakteriološke osobine promijenjene zbog njihove upotrebe za potrebe naselja i industrija, odnosno vode koje nastaju od atmosferskih padalina te ispiru prometnice i ostale površine.

Onečišćenje voda, u najširem smislu predstavlja smanjenje kakvoće voda uslijed naknadno primljenih primjesa. Prema intenzitetu promjene kakvoće vode razlikuje se onečišćenje vode i zagađenje vode. Općenito se pod pojmom onečišćenje voda smatra promjena kakvoće voda koja nastaje unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem u vode hranjivih i drugih tvari; toplinske energije ili drugih uzročnika; u količini kojom se mijenjaju korisna svojstva voda u odnosu na njihovu ekološku funkciju i namjensku uporabu.

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, sanitarne, oborinske i druge vode⁹.

2.4.1. Tehnološke (industrijske) otpadne vode

Tehnološke (industrijske) otpadne vode su sve otpadne vode koje nastaju u tehnološkim postupcima i ispuštaju se iz industrijskih objekata za obavljanje bilo kakve gospodarske djelatnosti, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih onečišćenih voda. Te su vode karakteristične za svaki pojedini tehnološki proces.

Industrijske otpadne vode mogu biti:

- otpadne vode jako opterećene organskom otpadnom tvari – mogu se pročišćavati,
- otpadne vode koje sadrže neke toksične tvari – posebno se obrađuju prije pročišćavanja.

2.4.2. Sanitarne (fekalne) otpadne vode

Sanitarne (fekalne) otpadne vode su otpadne vode koje se nakon korištenja ispuštaju iz stambenih objekata, ugostiteljstva, ustanova, vojnih objekata i drugih neproizvodnih djelatnosti i uglavnom potječu od ljudskog metabolizama i aktivnosti kućanstava. Nastaju u procesu pranja, kuhanja, upotrebe sanitarija (tuš, kupaone, sanitarni čvorovi) a odvođe se u kanalizacijski sustav ili u neki individualni objekt (septičke jame).

Prema vrsti onečišćenja razlikujemo:

- sanitarnu otpadnu vodu nastalu u procesu kuhanja, pranja, čišćenja koje se ispuštaju nakon upotrebe iz domaćinstava, ugostiteljstva, ustanova i ostalih neproizvodnih djelatnosti,
- fekalnu otpadnu vodu onečišćenu ljudskim fiziološkim otpacima.

2.4.3. Oborinske (atmosferske) otpadne vode

Oborinske (atmosferske) otpadne vode su otpadne vode koje nastaju ispiranjem oborinama s površina prometnica, parkirališta ili drugih manipulativnih površina, postupno otapajući onečišćenja na navedenim površinama te otječu u sustave javne odvodnje ili izravno u površinske vode. Ove vode formiraju se kao površinski opticaj od padalina ili topljenog snijega sa urbanog područja.

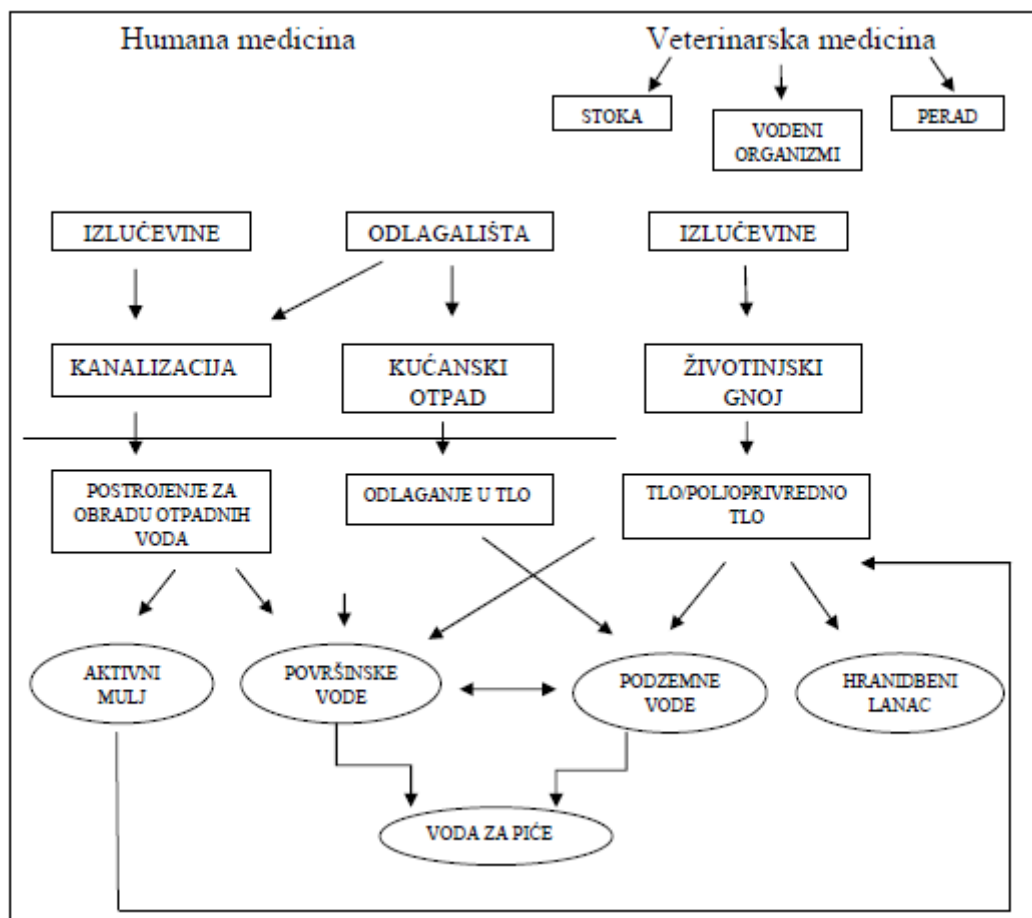
Smatraju se uvjetno čistim vodama, jer one na svom putu ispiru atmosferu i otapaju ili prema površini zemlje prenose sve sastojke koji se na određenom području ispuštaju u atmosferu ili pak pod utjecajem vjetrova dolaze iz drugih, znatno udaljenijih krajeva. Primjer za to su kisele kiše, koje ugrožavaju šume, građevine i slično, te crvene ili žute kiše koje nastaju kao posljedica ispiranja pustinjske prašine koja dopire čak od Afrike.

2.4.4. Procjedne (podzemne) otpadne vode

Procjedne (podzemne) otpadne vode su podzemne vode koje dotiču kanalizacijsku mrežu preko cijevnih spojeva, drenažnih sistema. Po kvaliteti ove otpadne vode su najčistije, međutim velike količine, npr. u sanitarnim vodama, mogu poremetiti biološko pročišćavanje na postrojenjima⁹.

2.5. FARMACEUTICI U OKOLIŠU

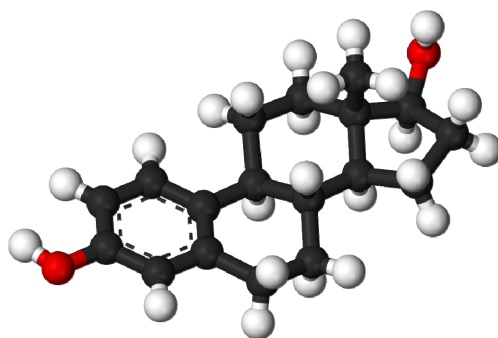
Farmaceutski aktivni spojevi su složene molekule sa različitim fizikalno-kemijskim i biološkim svojstvima. Farmaceutici su tzv. nova onečišćivala i predmet istraživanja velikog broja znanstvenika¹⁰. Za veliki broj tih onečišćivala nisu poznati ekotoksikološki podaci te opasnosti koje mogu uzrokovati. Uzrok nedostatka podataka o pojavljivanju ovih tvari u okolišu leži, između ostalog, u nedostatku normiranih metoda. Farmaceutici u okoliš dospijevaju zbog sve veće upotrebe u humanoj i veterinarskoj medicini. Slika 2. prikazuje glavne putove transporta farmaceutika u okolišu. Najveće količine se u okoliš unose otpadnim vodama iz proizvodnih procesa, životinjskim izlučevinama, nepropisnim odlaganjem lijekova kojima je prošao rok upotrebe, aktivnim muljem kao produktom obrade otpadnih voda zagađenih spomenutim tvarima. Životinjske izlučevine su najveći izvor zagađivanja ovim supstancama. Izlučevine se koriste kao gnojivo na poljoprivrednim površinama. Na taj način farmaceutici i njihovi metaboliti mogu zagađiti podzemne vode ili ući u hranidbeni lanac, ovisno o njihovoj topljivosti i tendenciji adsorpcije na krute matrice. Farmaceutici mogu dospjeti u tlo i gnojenjem poljoprivrednih površina aktivnim muljem koji je produkt obrade komunalnih otpadnih voda. U toku obrade farmaceutici se ili adsorbiraju na aktivni mulj ili ostaju u otpadnoj vodi kojom dospijevaju u površinske vode. Zbog kontinuiranog ispuštanja ove tvari i njihovi bioaktivni metaboliti se akumuliraju u tlu i sedimentima, te mogu nepovoljno utjecati na prirodne ekosustave. Ovime se postiže povećanje otpornosti bakterija na farmaceutike što može imati pogubne posljedice za čovjeka i okoliš¹¹. Osnovna karakteristika te skupine onečišćivala je da oni ne moraju biti postojani u okolišu da bi imali negativan utjecaj na njega, jer se svakodnevno unose („pseudo-postojani“). Poznavanje kemijskih svojstava i strukture farmaceutika omogućava predviđanje njihove stabilnosti u okolišu kao što se u ovome radu promatra razgradnja 17 β -estradiola.



Slika 2. Glavni tokovi humanih i veterinarskih lijekova u okolišu

2.5.1. Svojstva i primjena 17β -estradiola

Estrogeni su ženski spolni hormoni, po građi steroidi s 18 ugljikovih atoma. U većim količinama luče ih jajnici i posteljica, u malim kora nadbubrežne žlijezde. Biološki najznačajniji estrogeni su estradiol, estron i estriol. U jetri se vežu s glukuronskom i sulfatnom kiselinom i u tom obliku se izlučuju putem žući i mokraće. Estrogeni potiču rast i razvoj ženskih spolnih organa, razvoj dojke, rast i razvoj kostiju. Upotrebljavaju se kod postmenopauznih tegoba, kod raka dojke i prostate, kao oralna kontracepcijska sredstva i dr.¹².



Slika 3. 3D prikaz strukture 17 β -estradiola

E2 prirodno izlučuju žene (2-12 $\mu\text{g/osobi/dan}$), ženke u životinja(3-20 $\mu\text{g/jedinki/dan}$) te muškarci (estron 5 $\mu\text{g/osobi/dan}$). Odgovoran je za razvoj sekundarnih spolnih karakteristika, reprodukciju te pokazuje najveću biološku aktivnost naspram E1, EE2 i E3. U vrlo malim koncentracijama uzrokuje feminizaciju muških jedinki te muskulinizaciju ženskih jedinki¹³.

Fizikalno kemijska svojstva 17 β -estradiola prikazana su u tablici 1. Topljivost 17 β -estradiola u vodi je vrlo malena, dok je dobro topljiv u polarnim protičnim i aprotičnim otapalima te nepolarnim otapalima¹⁴.

Tablica 1. Fizikalna i kemijska svojstva:

Naziv prema IUPAC nomenklaturi	(8R,9S,13S,14S,17S)-13-metil 6,7,8,9,11,12,14,15,16,17 dekahidrociklopenta[a]fenantren-3,17-diol
Molekulska masa	272,38196 g/mol
Boja	bijela ili blago žuta
Struktura	mali kristali ili kristalni prah
Miris	bez mirisa
Topljivost	jako topljiv u acetonu, etanolu i dioksanu u vodi 3,90 mg/L pri 25°C
Apsorpcijski maksimum	UV: 225, 280 nm maseni: 62029 IC: 5498
Točka tališta	178,5 °C
Tlak para	$6,38 \cdot 10^{-9}$ mm Hg pri 25 °C

Postoji mnoštvo dokaza za kancerogen učinak 17β -estradiola na ljude i životinje, međutim još nije određena otrovna doza. Terapeutska doza, ovisno o namjeni, iznosi od 0,025 mg do 30 mg¹⁴.

2.6. METODE OBRADNE OTPADNE VODE

Prilikom odabira prikladne tehnologije i ocjene djelotvornosti obrade za određeni tip otpadnih voda, važno je uzeti u obzir granične koncentracije pojedinih onečišćivala koje su određene zakonskim propisima. Metode obrade otpadnih voda mogu se razvrstati na biološke, fizikalne i fizikalno kemijske¹⁵.

Fizikalne (mehaničke i fizikalno-kemijske) metode prvi su korak obrade otpadnih voda te predstavljaju prijenos onečišćenja iz jednog medija u drugi, pa su često nedovoljno učinkovite (gledajući cjelokupan tretman voda) i skupe, dok rješavanje problema zbrinjavanja sekundarnog otpada i regeneracija adsorbensa dodatno smanjuju ekonomsku isplativost tih procesa. Te metode obrade otpadnih voda obuhvaćaju procese kao što su sedimentacija, adsorpcija, koagulacija, flokulacija, ionska izmjena itd.

Biološka obrada otpadnih voda zasniva se na djelovanju mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari u koloidnom i otopljenom stanju. Otpadna voda može se biološki obraditi aerobno (s aktivnim muljem, u biološkom filtru, aeriranim lagunama, konstruiranim močvarnim staništima) i anaerobno. Najveća prednost ovih procesa je što imaju široku primjenu i ekonomski su prihvatljivi. Ipak, unatoč navedenim prednostima biološkim se procesima ne mogu razgraditi sva onečišćivala uključujući posebice toksične organske spojeve. Osim toga, ti procesi su često neprikladni za upotrebu zbog malih brzina reakcija biološke razgradnje.

U kemijske metode ubrajaju se procesi koji uključuju redukciju i/ili oksidaciju prisutnih onečišćivala. Proces i kemijske oksidacije mogu se podijeliti u dvije grupe:

1. klasični procesi kemijske oksidacije - sastoje se od dodatka oksidacijskog sredstva u otpadnu vodu kako bi se oksidiralo, tj. razgradilo prisutno onečišćenje. Najširu primjenu imaju procesi s klorom, kalijevim permanganatom i vodikovim peroksidom kao oksidansom,

2. napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) koji predstavljaju alternativu kako klasičnim kemijskim procesima obrade otpadnih voda, tako i fizikalnim i biološkim procesima¹⁵.

2.7. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Istraživanja na području kemijske obrade otpadnih voda dovela su do razvoja brojnih procesa objedinjenih pod pojmom napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes* – AOPs). Stoga je u zadnja dva do tri desetljeća jako poraslo zanimanje znanstvenika za njihovim razvojem i primjenom kao metoda obrade otpadnih voda. Najveća prednost AOP-s pred ostalim procesima obrade, biološkim, fizikalnim i klasičnim kemijskim, je u tome što su to razgradni procesi koji dovode do mineralizacije organskih onečišćivala u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada. AOP-ima nastaju kemijske vrste kratkog vremena poluraspada koje imaju vrlo visoku oksidacijsku moć. To su prvenstveno hidroksilni radikali, HO•. Najveća prednost AOP-a u odnosu na klasične metode obrade je neselektivnost HO• radikala naspram organskih onečišćivala (Tablica 2.) kao i njihov vrlo visok redoks potencijal (Tablica 3).

Tablica 2. Tvari koje se mogu oksidirati hidroksilnim radikalima:

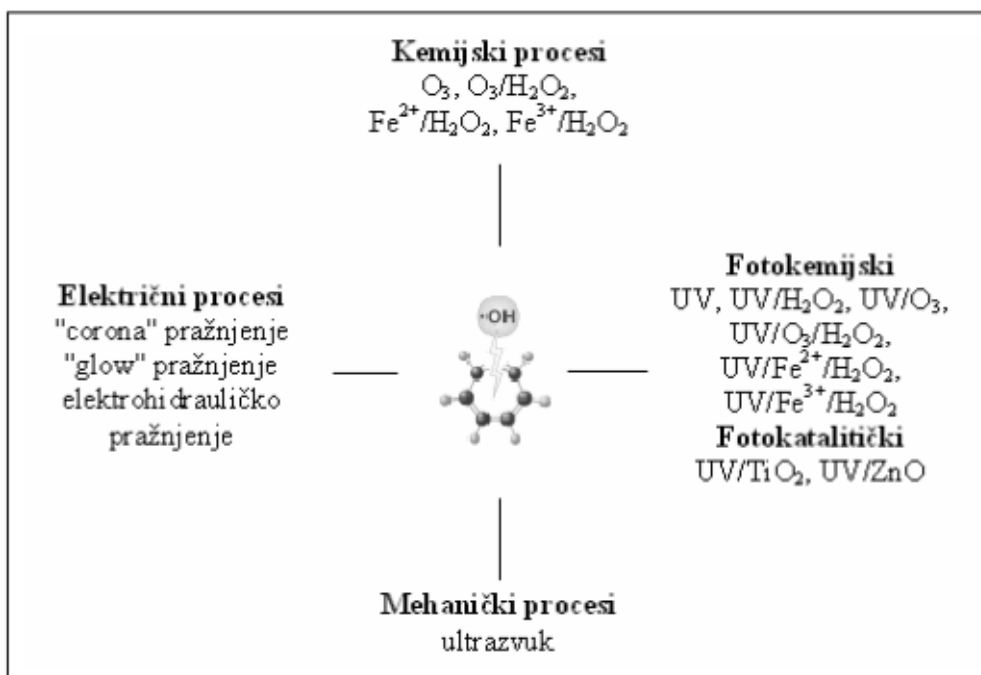
Kiseline	mravlja, glukonska, propanska, vinska, mliječna
Alkoholi	benzil, terc-butil, etanol, etilenglikol, glicerol, izopropanol, metanol, propendiol
Aldehidi	acetaldehid, benzaldehid, formaldehid, izobutilaldehid, trikloracetaldehid
Aromati	benzen, klorbenzen, klorfenol, diklorfenol, hidrokinon, p-nitrofenol, fenol, toluen, triklorfenol, ksilen, trinitrotoluen
Amini	anilin, ciklički amini, dietilamin, dimetilformamin, EDTA, propandiamin, n-propilamin
Bojila	antrakinonska, diazo, monoazo
Eteri	tetrahidrofuran
Ketoni	dihidroksilaceton, metiletilketon

Ipak neke od jednostavnih organskih spojeva, kao što su octena, maleinska i oksalna kiselina te aceton, kloroform i tetrakloretna nije moguće oksidirati mehanizmom OH^\bullet radikalnih reakcija.

Tablica 3. Oksidacijski potencijali nekih poznatih oksidacijskih sredstava:

Oksidans	Standardni oksidacijski potencijal (V)
Fluor, F_2	3,0
Hidroksilni radikal, OH^\bullet	2,8
Sulfatni radikal, $\text{SO}_4^{\bullet-}$	2,6
Ozon, O_3	2,1
Natrijev persulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,0
Vodikov peroksid, H_2O_2	1,8
Klor, Cl_2	1,4
Kisik, O_2	1,2

U praktičnoj primjeni AOP-i pokazuju visoku fleksibilnost, jer se mogu koristiti ili zasebno ili u međusobnoj kombinaciji ili pak u kombinaciji s nekim od klasičnih procesa obrade. Sljedeća prednost je mogućnost vođenja ovih procesa pri atmosferskom tlaku i na sobnoj temperaturi. AOP-i se mogu razvrstati u nekoliko kategorija s obzirom na način nastajanja OH^\bullet radikala. Općenito, OH^\bullet radikali mogu nastati pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja, pa se tako i AOP-i mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese. Tako se u kemijske procese ubrajaju koji uključuju uporabu ozona i/ili vodikovog peroksida, pa čak i uz prisutnost nekih katalizatora. Fotokemijski i fotokatalitički procesi uključuju nastajanje OH^\bullet radikala primjenom UV zračenja uz prisutnost ili oksidansa (ozona i/ili vodikovog peroksida) ili katalizatora (titanijev dioksid, cinkov oksid, itd). OH^\bullet radikali mogu nastati i uslijed mehaničke energije (ultrazvuk), kao i uslijed upotrebe električne energije tijekom visokonaponskog električnog pražnjenja u kapljevitom mediju koje uključuje razne vrste pražnjenja: "corona", "glow", itd. Na slici 4. shematski su prikazani neki od najzastupljenijih AOP-a.



Slika 4. Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa i njihovih kombinacija

2.7.1. UV zračenje

UV zračenje čini jednu od osnovnih oksidacijskih tehnologija kod koje se hidroksilni radikali, nastali djelovanjem ultraljubičastog zračenja i dodatnih oksidansa i/ili katalizatora, koriste za razgradnju organskih onečišćivala. Zbog sve veće brige javnosti oko mogućih kancerogenih i toksičnih efekata prisutnih onečišćivala u vodi sve više se zaoštrava zakonska regulativa o graničnim koncentracijama tih onečišćivala u vodi. Istovremeno sve više raste zanimanje za tzv. UV procese, odnosno procese koji se zasnivaju na UV zračenju bez ili s dodatkom oksidansa ili katalizatora, kao učinkovite metode za obradu otpadnih voda s različitim sadržajem onečišćivala. Za oksidacijske svrhe najčešće se koristi UV-C zračenje iako se u literaturi može naći primjena i drugih UV zračenja. Ako se koristi UV-C zračenje, najčešće se provodi na valnoj duljini od 254 nm koja se postiže niskotlačnom živinom lampom. UV zračenje se isprva koristilo samo za dezinfekciju, no razvojem mehanizma reakcija, ono se danas koristi i u oksidacijske svrhe. Na sobnoj temperaturi, većina molekula nalazi se u stanju najniže energije, tj. osnovnom stanju. Ako se molekula pobudi UV zračenjem, ona prelazi u stanje više energije, tj. pobuđeno stanje. Razlika energija između osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o apsorbiranoj energiji $h\nu$, gdje ν označava frekvenciju apsorbiranog zračenja a h Planckovu konstantu. Molekula u pobuđenom stanju zadržava se

vrlo kratko, nakon čega se vraća u osnovno stanje ili se razgrađuje, što rezultira fotokemijskom reakcijom. UV zračenje se gotovo uvijek koristi u kombinaciji sa nizom drugih AOP-a, jer je njegova individualna primjena ograničena nizom čimbenika:

- propusnost UV zračenja mora biti čim veća pri provedbi UV/H₂O₂ procesa, jer zamućenje direktno utječe na količinu hidroksilnih radikala dobivenih iz vodikovog peroksida, odnosno smanjuje doseg kvanta zračenja,
- prevelika količina hidroksilnih radikala može inhibirati reakciju mineralizacije organskih onečišćivala,
- vodena otopina koju namjeravano izložiti UV oksidaciji mora biti oslobođena teških metalnih iona i očišćena od ulja,
- troškovi ovog postupka su veći u odnosu na Fentonov i Fentonu slične procese zbog potrebe za energijom koju troši izvor zračenja.

2.7.2. UV/H₂O₂ proces

Izravnim fotokemijskim putem iz vodikovog peroksida nastaju HO• radikali i to prema sljedećem izrazu:



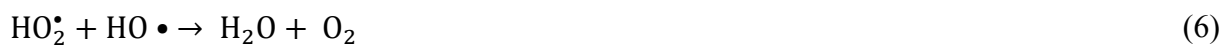
Količina energije koja se oslobađa u ovom procesu je vrlo velika. Stehiometrijski nastaju dva hidroksilna radikala po jednom apsorbiranom kvantu energije. Hidroksilni radikal dobiven na taj način reagira sa supstratom, te nastaje produkt:



U praksi, najveći doseg kvantnog zračenja pogodan za razvijanje hidroksilnog radikala je 0,5 mol H₂O₂/Einstein. Ta se vrijednost naziva osnovna energija fotolize vodikovog peroksida. Ako se koristi energija veća od osnovne, dolazi do rekombinacije hidroksilnih radikala i nastajanja vodikovog peroksida:



Ostale značajne reakcije koje se odvijaju tijekom UV/H₂O₂ procesa su¹:



Ukupna brzina procesa razgradnje supstrata *M* kombiniranom oksidacijom uz UV zračenje i vodikov peroksid može se prikazati izrazom¹⁶

$$r_T = -\frac{dc_M}{dt} = r_{UV} + r_{H_2O_2} + r_R \quad (9)$$

gdje je:

1. r_R ukupna brzina razgradnje supstrata potaknuta UV/H₂O₂ procesom te je dana izrazom:

$$r_R = k_1 \times c_M \times c_{OH} \quad (10)$$

2. r_{UV} je brzina reakcije razgradnje supstrata UV zračenjem
3. $r_{H_2O_2}$ je brzina razgradnje vodikovog peroksida

Prilikom provedbe ovog procesa treba imati na umu i njegova ograničenja:

- soli željeza i kalcija koje se nalaze u otpadnoj vodi, mogu reducirati UV svjetlo, pa je poželjno podesiti pH vrijednost da se one istalože,
- velike količine suspendiranih čestica smanjuju učinkovitost procesa jer sprječavaju prodor svjetlosti, te je potrebna predobrada filtracijom.

2.8. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA

Statističko planiranje eksperimenata bavi se metodama takvog izvođenja eksperimenta koje osigurava sakupljanje podataka primjerenih statističkoj analizi na osnovi koje je moguće donijeti objektivne i valjane zaključke. Tim metodama obuhvaćena su dva usko povezana problema eksperimentiranja: plan eksperimenta i statistička obrada rezultata. Radi poboljšanja učinkovitosti nekog procesa u svrhu dobivanja maksimalno mogućih količina informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka, koristi se statistička metoda planiranja eksperimenata (eng. *Design of Experiments, DOE*). DOE metoda je izuzetno značajna kod dobivanja podataka o međudjelovanju faktora i djelovanju cijelog sustava. Tako se smanjuje broj eksperimenata, jer se predviđa ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu vrijednosti i nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije. To se radi tako da se vrijednosti dobivene mjerenjem opišu matematičkim jednadžbama koje predstavljaju model. Dobivenim modelom se predviđa kako će djelovati međusobno povezani faktori u promatranom sustavu za bilo koju kombinaciju vrijednosti faktora. Za pravilnu upotrebu DOE potrebno je dobro poznavati problem, jednostavno planiranje i analizu, prepoznavanje razlike između praktične i statističke važnosti, te provođenje eksperimenata određenim redoslijedom^{17,18}.

2.8.1. Faktorski plan

RSM se može provesti primjenom faktorskog plana (tzv. puni faktorski plan, engl. *Full Factorial Plan*- FFP). FFP je vrsta plana eksperimenta gdje se korištenjem n faktora na potencijuk razina (n^k), konkretno u slučaju kada je $n = 3$ a $k = 2$ dobije matrica od 9 različitih eksperimenata. Dobiveni eksperimentalni podaci statistički se obrađuju, pri čemu jednadžba prvoga reda predstavlja empirijski model za opisivanje odzivne površine:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (9)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Pri izvođenju eksperimenata korištene su sljedeće kemikalije:

- modelno onečišćivalo:
 - 17 β - estradiol (E2), 98%, Sigma-Aldrich,
- oksidansi:
 - vodikov peroksid, H_2O_2 , 30%, Kemika,
- pomoćne kemikalije:
 - podešavanja pH vrijednosti:
 - ❖ 0,1 M natrijeva lužina, NaOH, p.a., Kemika,
 - ❖ 0,1 M sumporna kiselina, H_2SO_4 , p.a., Kemika,
- mobilna faza za HPLC:
 - acetonitril, HPLC kakvoće, J.T. Baker,
 - ortofosforna kiselina, 85%, Fluka.

3.2. Instrumenti

- modularan tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (SCL-10A VP kontroler, SIL-10F jedinica za automatsko uzorkovanje, SPD-M10A UV/DAD detektor, LC-10AD VP pumpa), Shimadzu,
- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments.

3.3. ANALITIČKE METODE

3.3.1. HPLC analiza

Razdvajanje tvari u tekućinskoj kromatografiji zasniva se na različitim afinitetima tvari prema pokretnoj (mobilnoj) i nepokretnoj (stacionarnoj) fazi. Nepokretna faza je najčešće fino usitnjena krutina definirane raspodjele veličine čestica. S obzirom na polarnost nepokretne faze, razlikujemo kromatografiju normalnih i obratnih faza. Kromatografija normalnih faza koristi polarnu nepokretnu fazu (silika gel, aluminijev oksid) dok je pokretna faza organsko otapalo. U kromatografiji obratnih faza nepokretna faza je modificirani hidrofobni silika gel dok je pokretna faza smjesa vode i organskog otapala. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti pokretnu fazu pod visokim tlakom (do 400 bara) protiskuje kroz stacionarnu fazu. Zahvaljujući visokom tlaku, moguće je koristiti čestice stacionarne faze promjera do 3 μm uz ostvarenje adekvatnog protoka, pri čemu se ostvaruje velika separacijska djelotvornost. Separirane tvari najčešće se određuju pomoću tzv. UV/DAD detektora, odnosno višekanalnog UV spektrofotometra koji istodobno snima apsorpcijski spektar u širokom rasponu valnih duljina.

Pokretna faza korištena u ovome radu sastoji se od 38% otopine acetonitrila u vodi dobivenoj pomoću Merck Millipore sustava. Otopina također sadržava 0,026 M ortofosforne kiseline. Protok pokretne faze iznosio je 1 mL/min. Waters XBridge kolona promjera 3,5 μm , dimenzija 4,6x150 mm korištena je za separaciju E2 od razgradnih produkata. Kromatogrami su snimani pri valnoj duljini od 282 nm, uz širinu pojasa od 8 nm.

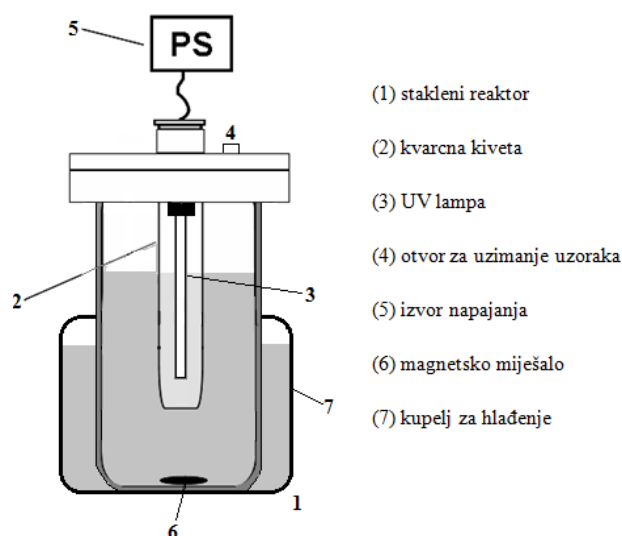
3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

U ovom radu bilo je potrebno odrediti procesne uvjete pri kojima dolazi do maksimalne razgradnje modelnog onečišćivala (E2) s UV-C/H₂O₂ procesom (c_0 (E2) = 55 μM). Modelno onečišćivalo otopljeno je u vodenoj otopini acetonitrila volumnog udjela 38%, s obzirom kako je topivost E2 u čistoj vodi izuzetno mala pa je analitičko praćenje razgradnje otežano.

Plan rada bio je sljedeći:

1. Ispitati utjecaj koncentracije H₂O₂ te utjecaj pH vrijednosti na djelotvornost UV-C/H₂O₂ procesa za obradu modelne otpadne voda koja sadrži E2,
2. Odrediti kinetiku procesa, razviti matematički model za opis ponašanja sustava.

Eksperimenti su provedeni u reaktoru ukupnog volumena 100 mL, a volumen ispitivane modelne otopine iznosio je 80 mL.



Slika 5. Shema reaktora

Kroz geometrijsku sredinu reaktora prolazi okomito postavljena kvarcna kiveta u kojoj je smještena niskotlačna živina lampa (UV-C, 254 nm) UVP-Ultra Violet Products, Cambridge, UK. UV lampa je bila spojena na izvor napajanja UVP-UltraVioletProducts, Upland, CA, USA, s frekvencijom 50 Hz, $U = 230$ V, $I = 0,21$ A. Inducirani protok fotona UV zračenja, I_0

$= 1,642 \times 10^{-6}$ Einstein s^{-1} određen je pomoću radiometra. Reaktor je zatvoren poklopcem koji sadrži otvor za uzimanje uzoraka. Homogenost ispitivane otopine osigurana je stalnim miješanjem pomoću magnetskog miješala.

Provedba eksperimenta je tekla na sljedeći način:

- podešavanje pH na željenu vrijednost dodatkom 0,1 M NaOH ili 0,1 M H_2SO_4 . Početne pH vrijednosti su 4, 7 i 10.
- dodavanje određenog volumena oksidansa, u koncentraciji od 1, 25,5, 50 mM.

Istovremenim dodatkom H_2O_2 u modelnu otpadnu vodu i unošenjem zagrijane živine lampe u kivetu započinje reakcija razgradnje prisutnog onečišćivala. Provedene su u dvije grupe eksperimenata:

- prva grupa je uključivala procese s oksidansom H_2O_2 u trajanjem obrade od 15 minuta pri čemu su uzorci periodički uzimani iz reaktora (0, 1, 3, 5, 10 i 15 minuta). Dobiveni podatci korišteni su za određivanje kinetike reakcije te odgovarajuće konstante brzine razgradnje,
- druga grupa eksperimenta uključivala je provedbu UV/ H_2O_2 procesa pri optimalnim uvjetima gdje je praćena kinetika reakcije.

3.5. DIZAJN EKSPERIMENTA

Procjena ključnih procesnih parametara istraživanih sustava (početni pH, koncentracija oksidansa) za obradu modelne otpadne vode 17 β -estradiola provedena je primjenom kombinacije empirijskog i statističkog pristupa. Za razvoj eksperimentalnog plana primijenjen je puni faktorski plan eksperimenata (FFP) s dvije numeričke varijable na tri razine. Eksperimenti su uključivali istovremeno kombiniranje dva numerička faktora, pH i koncentracija oksidansa na tri razine.

Tablica 4. Puni faktorski plan eksperimenata sa dvije numeričke varijable:

Procesni parametar	Kodirana vrijednost	Razina/raspon/vrsta		
Numerički		-1	0	1
pH	X_1	4	7	10
$c(H_2O_2)$, mM	X_2	1	25,5	50

Za vrijeme razvoja modela bilo je potrebno prirodne (nekodirane) nezavisne varijable prevesti u kodirane vrijednosti na razine odgovarajuće odabranom eksperimentalnom dizajnu, u našem slučaju tri razine (-1, 0 i 1) za numeričke varijable. Odabrani utjecaji na razgradnju modelne otpadne vode E2 UV/H₂O₂ procesom koji se prate su: početna pH vrijednost (X_1) i koncentracija oksidansa (X_2).

Na temelju koeficijenta determinacije (R^2) te analize varijance (ANOVA) procijenjena je točnost modela. Razvoj plana, statistička analiza, te ANOVA provedeni su korištenjem programskih paketa *Design Expert* 7.0, StatEase, SAD, i STATISTICA 10.0, StatSoft Inc., SAD. Optimalne vrijednosti procesnih parametara predviđene RSM modelom izračunate su pomoću programskog paketa Mathematica 9.0, Wolfram Research, SAD.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Fotooksidativna obrada modelne otpadne vode 17 β -estradiola

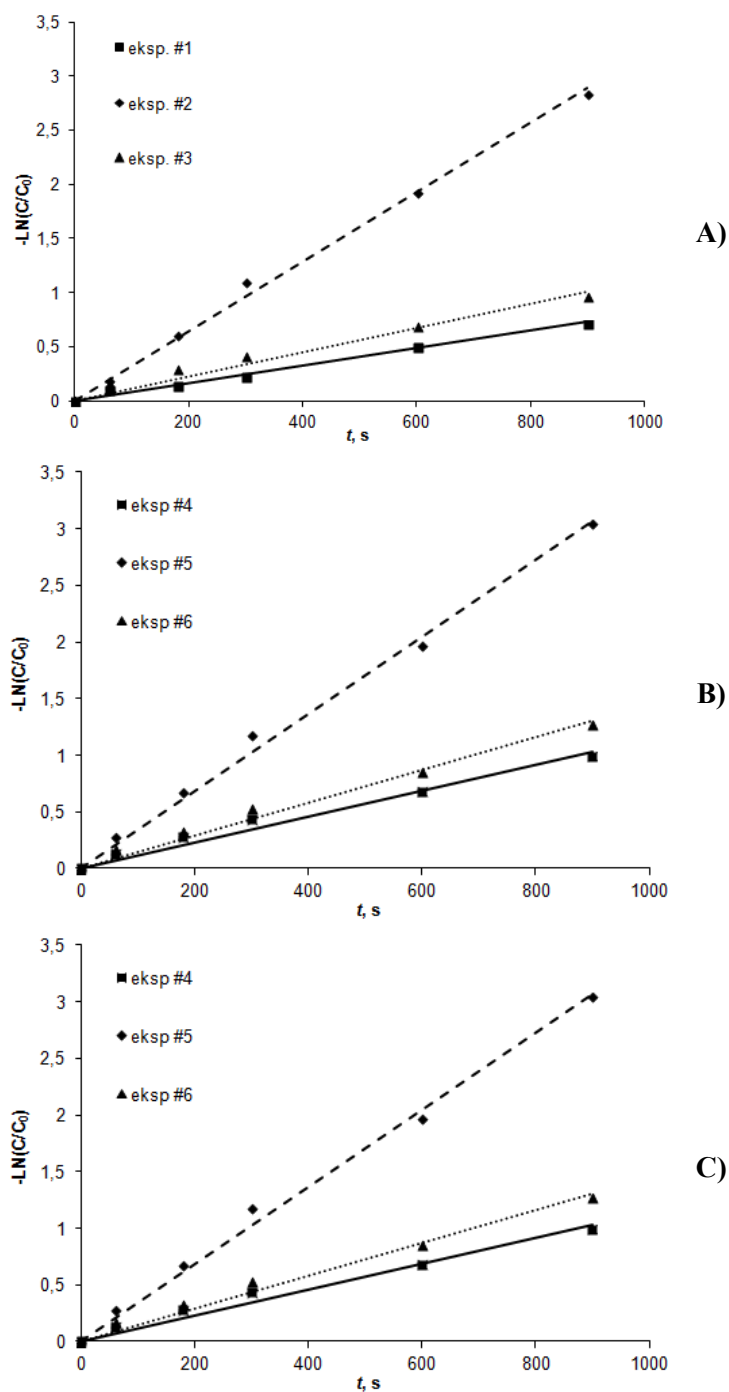
Cilj rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu E2 fotooksidacijskim procesom (UV/H₂O₂) te pritom utvrditi utjecaj procesnih parametara na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je modificirani puni faktorski plan eksperimenata na tri razine. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH vrijednosti koja je varirana od 4 do 10 te koncentracija oksidansa (H₂O₂) koja je varirana od 1 do 50 mM. Kombinacije eksperimenata i procesnih parametara dane su u Tablici 5.

Tablica 5. Puni faktorski plan eksperimenata s dvije neovisne varijable izražene u kodiranim i stvarnim vrijednostima za model i izračunate vrijednosti konverzije E2 prvog reda (k_{obs} , s⁻¹):

eksp	Variable				Eksperimentalno	
	Varijabla1, X_1		Varijabla2, X_2		E2 konverzija	
	kôd	pH ₀	kôd	[H ₂ O ₂] (mM)	$k_{obs} \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)	R^2
1	-1	4	-1	1	8,066	0,9881
2	0	7	0	1	32,06	0,9961
3	1	10	1	1	11,21	0,9595
4	-1	4	-1	25,5	11,48	0,9730
5	0	7	0	25,5	34,12	0,9939
6	1	10	1	25,5	14,54	0,9805
7	-1	4	-1	50	21,93	0,9896
8	0	7	0	50	40,74	0,9743
9	1	10	1	50	17,14	0,9826

Treći promatrani parametar (vrijeme obrade) indirektno je uveden u korišteni eksperimentalni dizajn preko brzine konverzije, odnosno razgradnje modelne otopine E2. Usporedba reakcija i njihovih konstanti brzine razgradnje moguća je jedino ako se sve mogu svesti na isti red reakcije¹⁹. Stoga je dobiveni eksperimentalni rezultat za razgradnju modelne otopine E2 UV-C/H₂O₂ procesom kroz period obrade od 15 minuta testiran na pripadajući red reakcije korištenjem integralnih jednadžbi za određivanje reda reakcije (nulti, prvi, drugi) koje su

prikazane različitim funkcijskim ovisnostima koncentracije i vremena preko linearne regresije.



Slika 6. Grafičko određivanje konstanti prvog reda za razgradnju modelnog onečišćivača u istraživanom vremenu obrade UV-C/H₂O₂ procesom pri procesnim uvjetima danim u Tablici 5.

Utvrđeno je kako se kinetika razgradnje modelne otopine E2 može opisati kinetikom prvog reda (grafička procjena prikazana je na Slici 6.), vrijednosti koeficijenata determinacije

linearne regresije (R^2) se kreću između 0,9595 – 0,9961. Dobivene vrijednosti konstanti brzine mineralizacije (k_{obs}) kretale su se od $8,066 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ do $40,74 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (Tablica 5) rezultirala je polinomom, odnosno jednačbom drugog reda (model **M1**) za predviđanje ponašanja promatranog sustava (10):

$$Y' = \frac{1}{\sqrt{Y}} = 34,43 + 0,24X_1 - 21,58X_1^2 + 4,75X_2 + 1,81X_1^2 - 1,98X_1X_2 \quad (10)$$

Analiza varijance (ANOVA) važan je test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti (signifikantnosti). Stoga je u ovom radu provedena analiza varijance kao prvi korak analize RSM modela. Rezultati ANOVA analize, predstavljeni su numerički i grafički u Tablici 6. i Slici 7. Na temelju izračunate vrijednosti Fisher F -testa, te vrlo niske vrijednosti vjerojatnosti ($p_{\text{model}}=0,0013$), može se zaključiti da je **M1** vrlo značajan (Tablica 6).

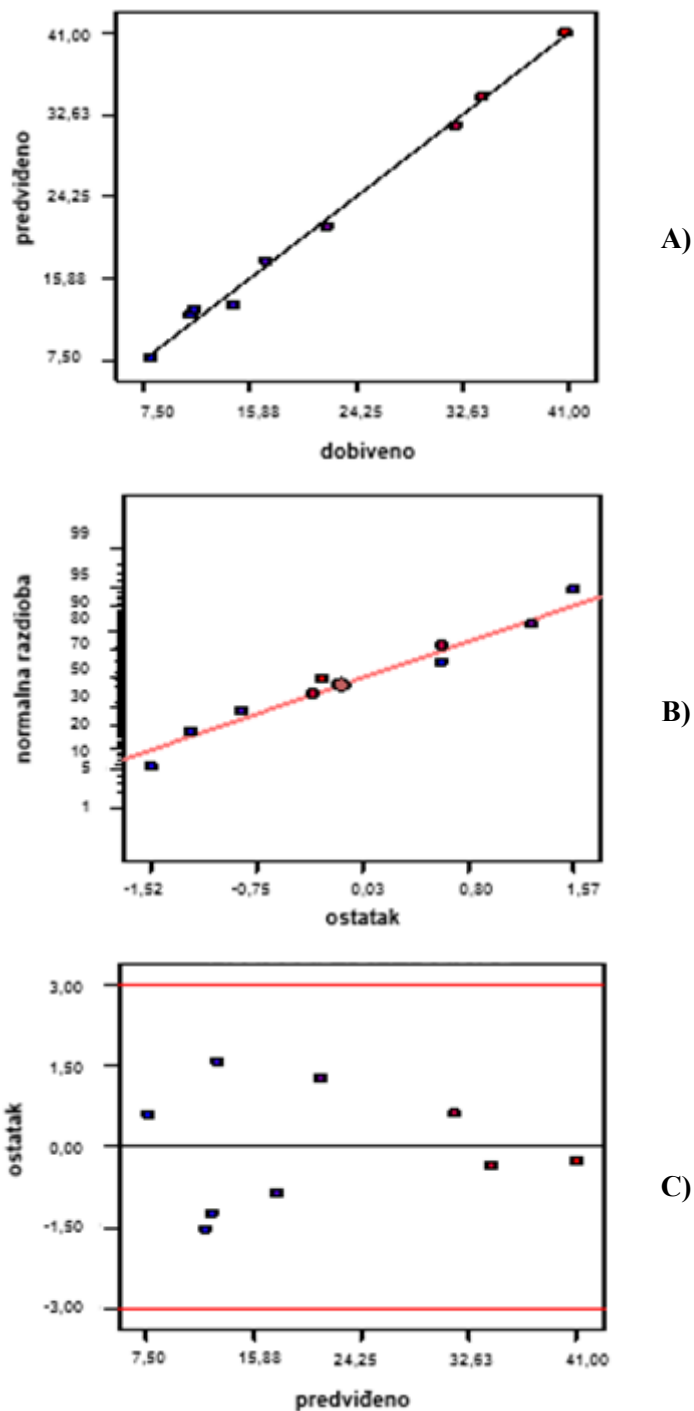
Tablica 6. Analiza varijance (ANOVA) metodom odzivnih površina za model **M3** za predviđanje konstante mineralizacije DCF istraživanim $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ procesom:

Faktor (kodirano)	Statistička analiza				
	SS	df	MSS	F	p
Model	1089,06	5	217,81	113,85	0,0013
X_1	0,33	1	0,33	0,17	0,7045
X_1^2	931,31	1	931,31	468,78	0,0002
X_2	135,13	1	135,13	70,63	0,0035
X_2^2	6,56	1	6,56	3,43	0,1612
$X_1 \times X_2$	15,74	1	15,74	8,23	0,0642
Ostatak	5,74	3	1,92		
Ukupno	1094,80	8			

* $p < 0,05$ se smatraju signifikantnima

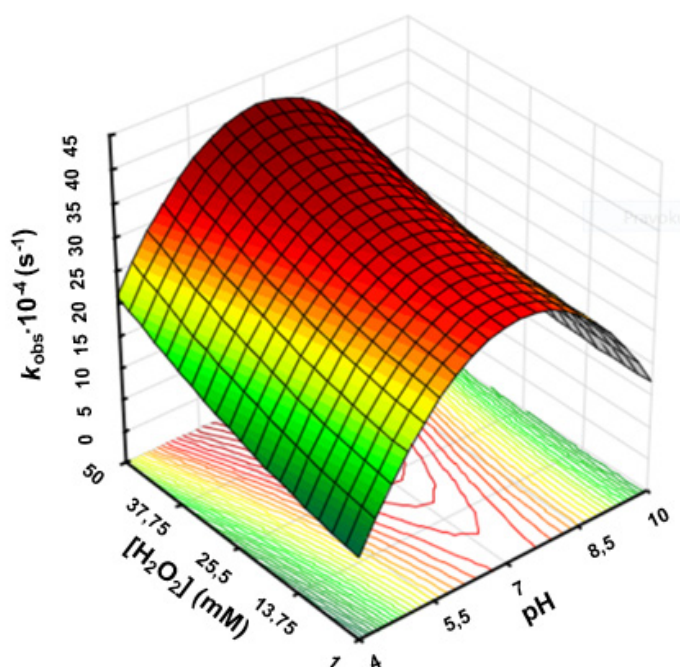
Naime, prema literaturi²⁰, kad je $p < 0,05$, model i/ili članovi modela se mogu smatrati značajnim za opis promatranog sustava. Izračunavanjem regresijskog koeficijenta testirano je slaganje modela s empirijski dobivenim vrijednostima. Visoki regresijski koeficijent ($R^2=0,995$) u kombinaciji s visokom vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta ($R_{\text{adj}}^2=0,986$), koji je također vrlo blizak vrijednosti R^2 , ukazuje na sposobnost razvijenog modela **M1** da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu studiranih parametara.

To nam govori da model opisuje 99,5 % prikazanih podataka, dok samo 0,5 % može biti posljedica pogreške modela.



Slika 7. Grafička procjena valjanosti modela, dijagnostička analiza ostatka: (A) usporedba eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, (B) ovisnost normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, (C) ovisnost predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka.

Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti eksperimentalno dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva (Slika 7.(A)). Vidljivo je da su točke smještene vrlo blizu dijagonalne linije što je rezultat vrlo malih odstupanja. Važne informacije o ponašanju modela dobivamo iz ostataka, u njima su sažeta sva odstupanja modela. Grafički prikazi ostatka u odnosu na normalnu razdiobu te na predviđene vrijednosti, prikazani su na Slikama 7(B) i (C). Vidljivo je da su točke smještene u blizini dijagonalne linije (Slika 7(B)), što dovodi do zaključka da su pogreške normalno raspoređene i međusobno neovisne te da je greška varijance homogena i neovisna o ostacima. Graf na Slici 7(C) testira pretpostavku konstantne varijance. Točke su nasumično razbacane i smještene unutar intervala -3 i 3 koje se smatraju gornjom i donjom granicom detekcije, što ukazuje na nepostojanje ekstremnih vrijednosti, odnosno kako nema značajnih odstupanja modela od eksperimenta. Može se zaključiti kako se brzina razgradnje modelne otopine E2 fotooksidativnim procesom povećava u ovisnosti o koncentraciji oksidansa, dok se pri kiselim i lužnatim pH vrijednostima smanjuje brzinu fotooksidacije. Osim mogućnosti za istraživanje utjecaja procesnog parametra u svakom zasebnom slučaju, na ovaj način može se utvrditi i optimalni uvjet za postizanje maksimalne brzine mineralizacije za ovaj fotooksidacijski proces.



Slika 8. 3D dijagram utjecaja pH vrijednosti i koncentracije H_2O_2 na brzinu mineralizacije modelne otopine E2

Kombinirani se utjecaj studiranih parametara procesa može vidjeti na trodimenzionalnom (3D) prikazu danih na Slici 8. Može se jasno vidjeti kako koncentracija H_2O_2 znatno utječe na učinkovitost procesa, dok odmicanjem pH vrijednosti od neutralne znatno opada brzina razgradnje. Utjecaj koncentracije H_2O_2 na brzinu razgradnje može se objasniti sljedećim. Budući da je nastajanje $\text{HO}\cdot$ radikala u direktnoj vezi s koncentracijom H_2O_2 (reakcija (1)), može se zaključiti da pri nižim koncentracijama H_2O_2 nastaje manje $\text{HO}\cdot$ radikala što za posljedicu ima i nižu konstantu brzine razgradnje dok povećanjem H_2O_2 raste i konstanta brzine razgradnje. Utjecaj pH vrijednosti može se objasniti kroz kemizam procesa; pri lužnatim uvjetima dolazi do neželjene disocijacije H_2O_2 , te nastaje manje fotoaktivni HO_2^- ioni, te na taj način opada i sama učinkovitost procesa.

5. ZAKLJUČAK

U radu je primijenjen fotooksidacijski proces UV-C/H₂O₂ za obradu modelne otpadne vode 17β-estradiola (E2). Istraživan je utjecaj procesnih parametara (pH, koncentracija oksidansa) na učinkovitost obrade. U tu svrhu izrađen je puni faktorski plan. Razvijeni model dobro opisuje ponašanje sustava ($R^2=0.9948$) u ispitivanom rasponu parametara. Pri svim istraživanim eksperimentalnim uvjetima postavljenim preko punog faktorskog plana odvijala se razgradnja E2. Utvrđeno je kako se kinetika mineralizacije modelne otopine E2 može opisati kinetičkim modelom prvog reda. Dobivene vrijednosti konstanti brzine razgradnje (k_{obs}) koje se kreću od 8,066 s⁻¹ do 40,74 s⁻¹. Najveća brzina razgradnje E2 uz UV-C/H₂O₂, $k_{\text{obs}} = 40,74 \text{ s}^{-1}$, ostvarena je pri pH = 7 i [H₂O₂] = 50 mM. Eksperimentalno je određeno kako pH i koncentracija oksidansa imaju znatan utjecaj na brzinu razgradnje E2.

LITERATURA

1. Kušić, H., Smanjenje organskog opterećenja obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2006.
2. Mompelat, S.; Le Bot, B.; Thomas, O.; Occurence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* **35** (2009.), str. 803-814.
3. Oaks, J. L.; Gilbert, M.; Virani, M.Z.; Watson, R.T.; Meteyer, C.U.; Rideout, B.A.; Shivaprasad, B.L.; Ahmed, S.; Chaudhry, M. J. I.; Arshad, M.; Mahmood, S.; Ali, A.; Khan, A. Diclofenac residues as a cause of population decline of White-backed Vultures in Pakistan, *Nature* **427**, str. 630-633.
4. Lishman, L; Smyth, S.A.; Sarafin, K.; Kleywegt, S.; Toito, J.; Peart, T.; Lee, B.; Servos, M; Beland, M.; Seto, P. (2006.). Occurence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada, *Sci. Total Environ.* **367 (2-3)** (2006.), str. 544-558.
5. Nikolaou, A.; Meric, S.; Fatta, D.; Occurence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments, *Anal. Bioanal. Chem.*, **387** (2007), str. 1255-1234.
6.
<http://www.annualreviews.org/na101/home/literatum/publisher/ar/journals/content/energy/2010/energy.2010.35.issue-1/annurev-environ-052809-161223/production/images/medium/eg350057.fl.gif> (svibanj 2015.)
7. 6th EU Framework Programme project NORMAN (Network of reference laboratories and related organisations for monitoring and bio-monitoring of emerging environmental pollutants), Contract number 018486.
8. http://hr.swewe.com/word_show.htm/?318035_1&To%C4%8Dkasti|izvor|one%C4%8Di%C5%A1%C4%87enja (svibanj 2015.)
9. Zakon o vodama, Narodne novine (NN 153/09, 63/11, 130/11), www.nn.hr (svibanj 2015.)
10. Roig, B; Pharmaceuticals in the Environment, IWA Publishing, 2010., str. 1-9

11. Diaz-Cruz, M.S.; Lopez de Alda, M.J.; Barcelo, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, **22** (2003.), str. 340.
12. <https://en.wikipedia.org/wiki/Estradiol> (svibanj 2015.)
13. Puma, G.L.; Puddu, V.; Tsang, H.K.; Gora, A.; Toepfer, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 α -estradiol (E2), 17 β -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption, *Applied Catalysis B: Environmental*, **99** (2010.), str. 388–397.
14. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+3589> (kolovoz 2015.)
15. Briški, F.; Interna skripta ZO za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2014.
16. Vujević, D.; Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, ožujak 2007.
17. Frigon, N.L.; Mathews, D. Practical Guide to Experimental Design, John Wiley and Sons, New York, SAD, 1997.
18. Montgomery, D.C.; Design and Analysis of Experiments, John Wiley and Sons, New York, SAD, 2005.
19. Connors, K.A.; Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, Wiley-VCH, New York, SAD, 1990.
20. Myer, R.H.; Montgomery, D.C. Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiment, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, SAD, 2002.